

POLYURETHANE RESIN FOR OPTICAL USE AND PLASTIC LENS COMPRISING THE SAME RESIN

Patent Number: JP5078441

Publication date: 1993-03-30

Inventor(s): OKAZAKI MITSUKI; others: 03

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent:  JP5078441

Application Number: JP19920065907 19920324

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G18/32; C08G18/38; G02B1/04; G02C7/02

EC Classification:

Equivalents: JP3222182B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject resin having low discoloration and high light transmittance of whole light rays free from optical strain by reacting an isocyanate compound containing a phenol with an active hydrogen compound such as polyol compound.

CONSTITUTION: (A) A polyisocyanate compound and/or an isothiocyanato group- containing isocyanate compound having 0.5-3.0 functional group molecular ratio of (NCO+NCS)/(OH+SH), containing 10-5,000ppm phenol is reacted with (B) one or more active hydrogen compounds selected from a polyol compound, a polythiol compound and a hydroxythiol compound to give the objective resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78441

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 08 G 18/32 | NDS | 8620-4 J | | |
| 18/38 | NDQ | 8620-4 J | | |
| G 02 B 1/04 | | 7132-2 K | | |
| G 02 C 7/02 | | 8807-2 K | | |

審査請求 未請求 請求項の数12(全 14 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-65907 | (71)出願人 | 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)3月24日 | (72)発明者 | 岡崎 光樹 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学 株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-60080 | (72)発明者 | 楠本 昌彦 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学 株式会社内 |
| (32)優先日 | 平3(1991)3月25日 | (72)発明者 | 山下 博之 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学 株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用ウレタン樹脂およびその樹脂からなるプラスチックレンズ

クレンズ

(57)【要約】

【構成】 フェノール類が安定剤として添加されたイソシアナート化合物と活性水素化合物を反応させて得られる光学用ウレタン樹脂およびその樹脂よりなるプラスチックレンズ。

【効果】 本発明により得られる樹脂は全光線透過率が高く光学歪みが無いので無色透明均質性を要求されるプラスチックレンズ等の光学材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアナート化合物及びイソチオシアナート基を有するイソシアナート化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上のイソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシチオール化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の活性水素化合物とを反応させて光学用ウレタン樹脂を製造するに際し、(NCO+NCS)/(OH+SH)官能基モル比0.5~3.0の割合で、かつフェノール類が10~5000ppm添加されたイソシアナート化合物を使用することを特徴とする光学用ウレタン樹脂の色相、全光線透過率及び光学歪みを改良する方法。

【請求項2】 フェノール類がフェノールである請求項1の方法。

【請求項3】 イソシアナート化合物が脂肪族ポリイソシアナートである請求項1の方法。

【請求項4】 イソシアナート化合物がキシリレンジイソシアナートである請求項1の方法。

【請求項5】 フェノール類が10~5000ppm添加されたポリイソシアナート化合物及びイソチオシアナート基を有するイソシアナート化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上のイソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシチオール化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の活性水素化合物とを、(NCO+NCS)/(OH+SH)官能基モル比0.5~3.0の割合で反応させて得られる光学用ウレタン樹脂。

【請求項6】 フェノール類がフェノールである請求項5の光学用ウレタン樹脂。

【請求項7】 イソシアナート化合物が脂肪族ポリイソシアナートである請求項5の光学用ウレタン樹脂。

【請求項8】 イソシアナート化合物がキシリレンジイソシアナートである請求項5の光学用ウレタン樹脂。

【請求項9】 フェノール類が10~5000ppm添加されたポリイソシアナート化合物及びイソチオシアナート基を有するイソシアナート化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上のイソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシチオール化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の活性水素化合物とを、(NCO+NCS)/(OH+SH)官能基モル比0.5~3.0の割合で反応させて得られる光学用ウレタン樹脂よりなるプラスチックレンズ。

【請求項10】 フェノール類がフェノールである請求項9のプラスチックレンズ。

【請求項11】 イソシアナート化合物が脂肪族ポリイソシアナートである請求項9のプラスチックレンズ。

【請求項12】 イソシアナート化合物がキシリレンジイソシアナートである請求項9のプラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はイソシアナート化合物と活性水素化合物とを反応させて得られるウレタン樹脂に関する。特に、着色が少なく全光線透過率が高く、しかも光学歪みの無い光学用ウレタン樹脂に関し、さらに該樹脂からなる無色透明均質性を要求されるプラスチックレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 本出願人は既にイソシアナート化合物と活性水素化合物を反応させて得られるプラスチックレンズ用樹脂、その樹脂からなるレンズ及びそのレンズの製造法に関し多数の出願を行っている(特開平1-295201、同1-302202、同2-153302、同2-295202、同2-802、同2-167330等)が、上記発明に使用されるイソシアナート化合物は、そのイソチオシアナート基の示す高い反応性の為に不安定で着色あるいは自己重合による白濁を起こし易い欠点を有する。その為、着色及び重合を抑制する安定剤の添加が必要不可欠であった。

【0003】 すでに、イソシアナート化合物の安定剤として種々の化合物が知られており、代表的な安定剤は、2,6-ジターシャリ-ブチル-p-クレゾール(USP 3,715,381)等のフェノール類、トリフェニルホスファイト(特公昭45-33438)等の亜リン酸エステルなどである。

【0004】 その他にも、尿素類、カーバメート類、酸アミド類(特公昭45-7044、特開昭50-36546)、過塩素酸やトリフルオロメタンスルホン酸等の酸性物質(DEP. 2837770)、二酸化炭素や二酸化イオウ(USP 3,247,236)、有機アミン類(特開昭50-101344)、酸クロリド(特開昭63-179917)、シロキサン(BEP. 858921)、有機スズ化合物(EP 203874)、アシルイソシアナート化合物(特公昭48-3825)等多数の安定剤が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、イソシアナート化合物と活性水素化合物とを反応させて得られるウレタン樹脂の黄色度と全光線透過率及び光学的均質性に対するイソシアナート化合物の安定剤による影響に関しては全く認識されていなかった。

【0006】 イソシアナート化合物自体の経時変化による着色及び重合は公知安定剤の添加によりかなり抑制され得る。しかし、イソシアナート化合物自体は無色透明でも活性水素化合物と反応して得られるウレタン樹脂の黄色度及び全光線透過率は安定剤の種類によって異なることが判った。また、得られるウレタン樹脂の光学歪みの有無にもイソシアナート化合物の安定剤が影響を与えることが判った。したがって、特に無色透明均質性を

要求されるプラスチックレンズ等の光学材料の製造においては、イソシアナート化合物の安定剤の選択が極めて重要な課題となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無色透明で光学歪みのない光学用ウレタン樹脂を得るに好適なイソシアナート化合物の安定剤を鋭意検討し、安定剤としてフェノール類が添加されたイソシアナート化合物と、活性水素化合物を反応させて得られるウレタン樹脂は黄色度が小さく全光線透過率が高く、しかも光学歪みが無いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち発明はポリイソシアナート化合物及びイソチオシアナート基を有するイソシアナート化合物から成る群より選ばれる1種又は2種以上のイソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシチオール化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の活性水素化合物とを、 $(NCO + NCs) / (OH + SH)$ 官能基モル比0.5~3.0の割合で反応させて光学用ウレタン樹脂を製造するに際して、フェノール類を10~5000 ppm添加されたイソシアナート化合物を使用することを特徴とするウレタン樹脂の色相、全光線透過率、光学歪みの改良方法、および該方法により得られる光学用ウレタン樹脂、並びに該樹脂からなるプラスチックレンズを提供するものである。

【0009】本発明でいうフェノール類とはフェノール性水酸基を有する化合物であり、具体的にはフェノール及びクレゾール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、ターシャリブチルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、2,6-ジーターシャリブチル-p-クレゾール、グアヤコール、オイゲノール等の置換フェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ターシャリブチルカテコール、ピロガロール等の多価フェノール類、ビフェノール、ジメチルビフェノール等のビフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチレンービス(メチルーターシャリブチルフェノール)、チオービス(メチルーターシャリブチルフェノール)等のビスフェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類が挙げられる。また、これらのフッ素、塩素、臭素置換体も有効である。これらのフェノール類のなかではフェノールが好ましく、黄色度並びに全光線透過度の優れた光学歪みの無い目的物が得られる。

【0010】これらフェノール類はイソシアナート化合物に対し10~5000 ppm添加するのが良く、10 ppm未満ではイソシアナート化合物自体の安定性が悪くウレタン樹脂の全光線透過率が低くなり、5000 ppmを越えるとイソシアナート化合物自体の着色及びウレタン樹脂の着色をかえって促進する傾向があり好ましくない。

【0011】本発明に使用されるイソシアナート化合物はポリイソシアナート化合物及びイソチオシアナート基を有するイソシアナート化合物からなる群より選ばれる。ポリイソシアナート化合物としては、例えばエチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルペタンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,6,11-ウンデカントリイソシアナート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナトメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナート-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- α , α' -ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアナート、2,6-ジイソシアナトメチル)フラン、イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(4-イソシアナト- n -ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアナート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシ

アナトエチル) -ビシクロ-[2, 2, 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ-[2, 2, 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ-[2, 2, 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ-[2, 2, 1] -ヘプタン、2, 5(または6)-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ-[2, 2, 1] -ヘプタン等の脂肪族ポリイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチルナフタレンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメリックMD I(ジフェニルメタンジイソシアナート)、ナフタリントリイソシアナート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トライソシアナート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トライソシアナート、4-メチルジフェニルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ベンタイソシアナート、フェニルイソシアナトメチルイソシアナート、フェニルイソシアナトエチルイソシアナート、テトラヒドロナフタレンジイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、エチレンジリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、1, 3-プロピレンジリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ベンゾフェノンジイソシアナート、ジエチレンジコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ジベンゾフランジイソシアナート、カルバゾールジイソシアナート、エチルカルバゾールジイソシアナート、ジクロロカルバゾールジイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナートが挙げられる。

【0012】また、硫黄原子を含有するポリイソシアナート化合物としては、例えばチオジエチレンジイソシアナート、チオジプロピルジイソシアナート、チオジヘキシルジイソシアナート、ジメチルスルフォンジイソシアナート、ジチオジメチルジイソシアナート、ジチオジエチルジイソシアナート、ジチオジプロピルジイソシアナ

ート等の含硫脂肪族イソシアナート、ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメチルフェニル)スルフィド、4, 4'-メトキシフェニルチオエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアナートなどのスルフィド結合を有する芳香族イソシアナート、ジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアナート、2, 2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6'-ジイソシアナート、4, 4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-3, 3'-ジイソシアナートなどのジスルフィド結合を有する芳香族イソシアナート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアナート、ベンジディンスルホン-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアナート、4-メチルジフェニルスルホン-2, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトベンジルジスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアナート、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアナート、4, 4'-メトキシフェニルエチレンスルホン-3, 3'-ジイソシアナート、4, 4'-ジシクロジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアナートなどのスルホン結合を有する芳香族イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトフェニルスルホニルエステル、4-メトキシ-3-イソシアナートフェニルスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステルなどのスルホン酸エステル結合を有する芳香族イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトフェニルスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアナート、ジフェニルスルホニルエチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メトキシフェニルスルホニルエチレンジアミン-3, 3'-ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトフェニルスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアナートなどのスルホン酸アミド結合を有する芳香族イソシアナート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナート等の含硫複素環化合物、その他1, 4-ジチアーン-2, 5-ジイソシアナートなどが挙げられる。

【0013】さらに、イソチオシアナト基を有するイソシアナート化合物としては、例えば1-イソシアナト-

3-イソチオシアナートプロパン、1-イソシアナート-5-イソチオシアナトベンタン、1-イソシアナート-6-イソチオシアナトヘキサン、イソチオシアナトカルボニルイソシアナート、1-イソシアナート-4-イソチオシアナトシクロヘキサンなどの脂肪族化合物、1-イソシアナート-4-イソチオシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナトベンゼンなどの芳香族化合物、2-イソシアナート-4、6-ジイソチオシアナート-1、3、5-トリアジンなどの複素環式化合物、さらには4-イソシアナート-4'-イソチオシアナトジフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2'-イソチオシアナトジエチルジスルフィド等のイソチオシアナト基以外にも硫黄原子を含有する化合物等が挙げられる。

【0014】また、これらイソシアナート化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物、さらにはこれらのピュウレット化反応生成物、トリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。これらはそれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

【0015】本発明に使用される活性水素化合物は、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシオール化合物より選ばれる。ポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1、2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロース、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5、2、1, 0^{2,6}]デカン-ジメタノール、ビシクロ[4, 3, 0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカン-ジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカノール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラ

クトース等の脂肪族ポリオール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)等の芳香族ポリオール、ジプロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、エポキシ樹脂等の高分子ポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモタル酸などの有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、さらには、ビス-[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1, 2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1, 4-ジチアノ-2, 5-ジオール、ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4, 4'-チオビス(6-テレブチル-3-メチルフェノール)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。

【0016】また、ポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 1-プロパンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、2, 2-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロ

ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメルカブトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカブトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-ジメルカブトビフェニル、4, 4'-ジメルカブトビフェニル、4, 4'-ジメルカブトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、1, 3-ジフェニルプロパン-2, 2-ジチオール、フェニルメタン-1, 1-ジチオール、2, 4-ジ(p-メルカブトフェニル)ベンタン等の芳香族ポリチオール、また、2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、3, 4, 5-トリブロム-1, 2-ジメルカブトベンゼン、2, 3, 4, 6-テトラクロロ-1, 5-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-エチルアミノ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-モルホリノ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-フェノキシ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4, 6-ジチオール-s y m-トリアジン、2-チオブチルオキシ

シ-4, 6-ジチオール-5-メトリアジン等の複素環を含有したポリチオール、さらには1, 2-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロピル)スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロピル)メタン、1, 2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1, 2-(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1, 2-(3-メルカブトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカブトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカブト-1, 4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4, 4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4, 4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール、3, 4-チオフェンジチオール、2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられる。

【0017】また、ヒドロキシチオール化合物としては、例えば、2-メルカブトエタノール、3-メルカブト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカブトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカブトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカブトフェノール、2-メルカブトハイドロキノン、4-メルカブトフェノール、3, 4-ジメルカブト-2-プロパノール、1, 3-ジメルカブト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカブト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカブト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカブトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'

ーメルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルートリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0018】さらには、これら活性水素化合物の塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上を混合して用いてもよい。これらイソシアネート化合物と活性水素化合物との使用割合は、(NCO+NCS)/(OH+SH)の官能基モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

【0019】また、目的に応じて公知の鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤、内部離型剤等の種々の物質を添加してもよい。反応速度を調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知反応触媒を適宜に添加することもできる。

【0020】本発明のプラスチックレンズ製造方法を具体的に述べれば、好ましくは1種または2種以上のイソシアネート化合物と1種または2種以上の活性水素化合物及び必要に応じて添加物、触媒等を混合したのち、モールド中に注入し重合させる。この際、通常注入前に脱泡操作をし、樹脂に泡が入るのを防ぐ。

【0021】重合温度および時間はモノマーの種類、添加剤によっても異なるが、通常は-50℃~200℃、好ましくは室温~150℃、さらに好適には50~120℃であり、また時間は通常0.5~72時間である。また、重合したレンズは必要に応じアニールを行ってよい。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定される

ものではない。

実施例1~11

表1に示すフェノール類安定剤を添加した各種イソシアネート化合物と活性水素化合物を混合し減圧下に脱泡操作を行い、ガラスモールドとガスケットよりなる厚さ9mm、直径70mmのモールド中に注入し、室温から120℃まで徐々に昇温加熱し、48時間で硬化させた。重合後、モールドから離型し、得られた厚さ9mm平板樹脂の黄色度(JIS-K-7105の6.3)及び全光線透過率(JIS-K-7105の5.5)を測定した。また、東芝歪検査器(SVP-100)を使用し直交ニコル法により、光学歪みの有無を判定した。結果を表1に示した。

【0023】比較例1~21

表2に示すフェノール類以外の公知安定剤を添加した各種イソシアネート化合物を使用し、実施例と同様に平板樹脂の黄色度、全光線透過率、光学歪みの有無を測定した。結果を表2に示した。実施例3~5と比較例1~17並びに実施例2、6、7、8と比較例18~21との対比から明らかなように、イソシアネート化合物の安定剤としてフェノール類を使用した場合には、イソシアネート化合物と活性水素化合物を反応して得られるウレタン樹脂の黄色度及び全光線透過率が優れており、しかも光学歪みが認められなかった。

【0024】即ち、安定剤としてフェノール類が1.0~5000ppm添加されたイソシアネート化合物と活性水素化合物を反応させて得られる本発明のウレタン樹脂は、フェノール類以外の安定剤が添加されたイソシアネート化合物と活性水素化合物とを反応させて得られる従来型のウレタン樹脂に比べ無色透明性に優れ、しかも光学歪みが無く、プラスチックレンズ等の光学材料として有用であることは明らかである。

【0025】

【表1】

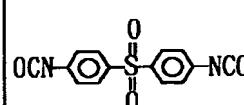
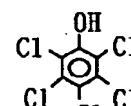
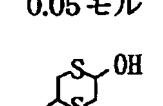
表 1

| 実施例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|---------|-----------|------|
| 1 | $-(CH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.30 モル | | | 1.3 | 90 | 無 |
| 2 | | | | 1.2 | 90 | 無 |
| 3 | | | $C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ O | 1.2 | 90 | 無 |
| 4 | | | $C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ O | 1.2 | 90 | 無 |
| 5 | | | $C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ O | 1.2 | 90 | 無 |
| 6 | | | $C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ | 1.4 | 89 | 無 |

表1(続き)

| 実施例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|--|---|---|---------|-----------|------|
| 7 | $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{NCS}$ 0.30モル | | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ 0.30モル | 1.3 | 89 | 無 |
| 8 | $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ 0.30モル | | | 1.2 | 89 | 無 |
| 9 | $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ 0.30モル | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 500ppm | $\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 0.05モル | 1.4 | 90 | 無 |
| 10 | $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$ 0.30モル | | $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 0.30モル | 1.4 | 90 | 無 |
| 11 | | | $\text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{SH}$ 0.40モル | 1.4 | 89 | 無 |
| 12 | $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$ 0.30モル | | | 1.4 | 89 | 無 |

表 1 (続き)

| 実施例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|---|---|--|---------|-----------|------|
| 13 | $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.20 モル  0.10 モル |  100ppm | $C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.05 モル  0.20 モル | 1.3 | 90 | 無 |

【0028】

【表4】

表 2

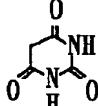
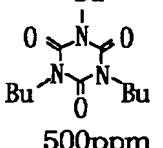
| 比較例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|--|---|---|---------|-----------|------|
| 1 |  0.30 モル | $P(0-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 500ppm | $C(CH_2\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ 0.15 モル | 1.4 | 90 | 有 |
| 2 | ↑ | $\text{H}_2\text{NCNHCC}_2$ 0 0 500ppm | ↑ | 1.5 | 89 | 有 |
| 3 | ↑ | H_2NCNH_2 S 500ppm | ↑ | 1.6 | 89 | 有 |
| 4 | ↑ |  500ppm | ↑ | 1.5 | 88 | 有 |
| 5 | ↑ | HCNH_2 0 500ppm | ↑ | 1.6 | 90 | 有 |
| 6 | ↑ |  500ppm | ↑ | 1.5 | 89 | 有 |
| 7 | ↑ | $\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 500ppm | ↑ | 1.5 | 90 | 有 |

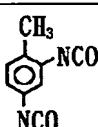
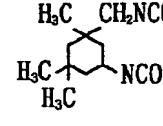
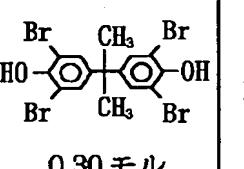
表 2 (続き)

| 比較例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|------------|---|---------|---------|-----------|------|
| 8 | ↑ | CO ₂ 500ppm | ↑ | 1.4 | 89 | 有 |
| 9 | ↑ | H ₂ S 500ppm | ↑ | 1.6 | 88 | 有 |
| 10 | ↑ | Cl ₃ CCNCO 500ppm | ↑ | 1.7 | 89 | 有 |
| 11 | ↑ | ◎-COCl 500ppm | ↑ | 1.7 | 89 | 有 |
| 12 | ↑ | H ₃ C(CH ₂) ₁₁ SH 500ppm | ↑ | 1.4 | 88 | 有 |
| 13 | ↑ | F ₃ CSO ₃ H 500ppm | ↑ | 3.0 | 88 | 有 |
| 14 | ↑ | NEt ₃ 500ppm | ↑ | 2.5 | 86 | 有 |

【0030】

【表6】

表2(続き)

| 比較例 | イソシアナート化合物 | イソシアナート化合物の安定剤 | 活性水素化合物 | 黄色度(Y1) | 全光線透過率(%) | 光学歪み |
|-----|---|---|---|---------|-----------|------|
| 15 | ↑ 0.30モル | (Bu ₃ Sn) ₂ O 500ppm | ↑ | 1.5 | 87 | 有 |
| 16 | ↑ | HCl 500ppm | ↑ | 2.4 | 88 | 有 |
| 17 | ↑ | 無添加 | ↑ | 1.4 | 88 | 有 |
| 18 |  0.30モル | P(0- ) ₃ 500ppm | C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₄ 0.15モル | 1.4 | 89 | 有 |
| 19 |  0.30モル | ↑ | HO-  -S-  -SH 0.30モル | 1.3 | 89 | 有 |
| 20 | OCN(CH ₂) ₃ NCS 0.30モル | ↑ | HO-  -SH 0.30モル | 1.4 | 89 | 有 |
| 21 | S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.30モル | ↑ |  0.30モル | 1.3 | 89 | 有 |

【0031】

【発明の効果】 安定剤としてフェノール類が10~500ppm添加されたイソシアナート化合物と活性水素

40 化合物を反応させて得られる光学用ウレタン樹脂は無色透明性に優れ、しかも光学歪みが無く、プラスチックレンズ等の光学材料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 永田 輝幸

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東庄化学
株式会社内